BULLETIN
du MUSÉUM NATIONAL
d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques
3

N° 274 NOVEMBRE - DÉCEMBRE 1974

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 35 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro**, à la Librairie du Muséum 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1974

Abonnement général : France, 440 F ; Étranger, 484 F.

Zoologie : France, 340 F ; Étranger, 374 F.

Sciences de la Terre : France, 90 F ; Étranger, 99 F.

Botanique : France, 70 F ; Étranger, 77 F.

Écologie générale : France, 60 F ; Étranger, 66 F.

Sciences physico-chimiques : France, 20 F ; Étranger, 22 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, no 274, novembre-décembre 1974, Sciences physico-chimiques 3

SOMMAIRE

—

Sels de benzopyrylium

I. Étude de la réduction d'un sel de benzopyrylium intermédiaire dans l'hétérocyclisation des *o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2,4 chromannes en Δ^2-chromènes

par Colette Deschamps-Vallet, Jacques Aknin,
Jean Andrieux, Bernard Bodo et Darius Molho *

Résumé. — Le processus réactionnel de l'hétérocyclisation réductrice des *o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2,4 chromannes en Δ^2-chromènes ou homocoumestannes, *3*, par une solution éthanolique bouillante d'acide chlorhydrique est étudié. Il implique la formation préalable d'un sel de benzopyrylium ou chlorure de 6H oxo-6 [1] benzopyrano [4,3-b] [1] benzopyrylium-12, *2*. Celui-ci, isolé sous forme de perchlorate, réagit avec divers agents pour donner des composés d'addition nucléophile en position 4 du noyau benzopyrylium. Les sels précédents subissent la réduction en Δ^2-chromènes quand ils sont placés dans une solution chlorhydrique d'un alcool primaire ou secondaire. On caractérise la formation d'aldéhyde ou de cétone selon l'alcool choisi.

Un mécanisme est proposé pour cette réduction, impliquant un transfert d'hydrure.

Abstract. — A study has been made of the reductive heterocyclisation of 3-(*o*-hydroxybenzyliden) 2,4-dioxochromans, to Δ^2-chromens or homocoumestans *3*, that may be accomplished by refluxing in a solution of hydrochloric acid in ethanol. In this reaction the intermediate is 6H 6-oxo [1] benzopyrano [4,3-b] [1] benzopyryl-12-ium chloride, isolated as a perchlorate. Nucleophilic additions at the 4 position of the benzopyrylium ring may occur with a number of reagents ; Precited salts undergo reduction into Δ^2-chromens through boiling alcoholic hydrochloric acid. Primary or secundary alcohols may be used ; the corresponding aldehyde or ketone is caracterized.

A mechanism is suggered for this reduction, involving hydride transfer.

Dans un travail précédent (**1**), qui décrit une nouvelle méthode de préparation de Δ^2-chroménocoumarines, *3*, par traitement de la chalcone *1* dans l'éthanol chlorhydrique bouillant, nous avons supposé que l'hétérocyclisation réductrice de l'o-hydroxybenzal-3 dioxo-2,4 chromanes, *1*, en 5H, 6H, oxo-6 [1] benzopyrano [4,3-b] [1] benzopyranone ou homocoumestanne, *3*, avait comme étape intermédiaire la formation d'un chlorure de benzopyrylium, *2*.

OH HO $H^{\oplus}$ $H^{\ominus}$

1 2 3

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé des sels de benzopyrylium afin de les soumettre aux conditions de la réaction étudiée.

Pour faciliter l'isolement, nous avons choisi la série analogue dérivée de l'hydroxy-2 naphtaldéhyde-1 et de l'hydroxy-4 coumarine. La réaction d'aldolisation s'effectue avec un excellent rendement par une très courte ébullition d'une solution éthanolique des deux composés, pris en quantités équimoléculaires. L'*o*-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne *4* (**2**) subit, à son tour, l'hétérocyclisation réductrice par chauffage pendant quatre heures dans une solution d'acide chlorhydrique dans l'éthanol. Le benzo-3,4 homocoumestanne *5* est isolé et identifié par comparaison avec le même composé préparé par d'autres voies (**3**), (**4**).

Au cours de cette réaction globale, nous avons pu caractériser la formation d'acétaldéhyde par l'odeur et le test spécifique au nitroprussiate de sodium (**5**), en même temps que l'apparition d'une coloration rouge intense qui laisse supposer comme intermédiaire un chlorure de naphtopyrylium du type *2* comme dans les exemples précédents, *6* (X^- : Cl^-). Nous avons donc préparé le perchlorate de naphtopyrylium *6* (X^- : ClO_4^-), facilement accessible à partir du dioxochromanne *4* par action d'acide perchlorique à 70 % dans l'acide acétique. Ce perchlorate *6*, traité dans les conditions habituelles, c'est-à-dire dans une solution de 30 % d'acide chlorhydrique dans l'éthanol, conduit au benzo-3,4 homocoumestanne *5* avec un rendement de 80 %.

Comme nous l'avons montré sur deux exemples dans un travail précédent (**1**), ici encore le dérivé de duplication *7*, formé en prolongeant le temps de chauffage dans la réaction de 1 mole d'aldéhyde avec 2 moles d'hydroxy-4 coumarine, subit la même rupture C-C au niveau de la liaison qui unit les deux hétérocycles pour donner le produit *5*. D'autre part, le traitement du composé *7* par l'acide acétique et l'acide perchlorique conduit au perchlorate *6* par rupture de la même liaison C-C, ce qui semble bien confirmer l'hypothèse de la formation du même cation benzopyrylium *6* (X^- : Cl^-) dans les deux réactions suivantes :

— hétérocyclisation de *4* en *5*

— rupture -C-C- de *7* en *5*.

On trouve un seul exemple de sel de benzopyrylium de ce type *6* décrit dans la littérature. Cavill, Robertson et Whalley ont préparé un chlorure à partir de la formyl-3 hydroxy-4 coumarine et du résorcinol, à des fins de caractérisation, mais ils n'en n'ont pas étudié la réactivité (**6**).

Mécanisme de la réduction

Fosse, en 1901 (**7**), a montré que le chlorure de xanthylium, traité par l'éthanol et l'acide chlorhydrique, conduit au xanthène et à de l'acétaldéhyde. En 1930, Kny-Jones et Ward ont repris ce travail et ont constaté qu'il se forme toujours un peu de xanthone, à côté du xanthène (**8**). Ils expliquent ce fait par la dismutation, connue, du xanthydrol.

Nous n'avons, pour notre part, jamais isolé de composé oxydé du type benzochromonocoumarine *8*. Un échantillon de référence de cette substance *8* a été préparé par oxydation chromique du benzohomocoumestanne *5*, selon le procédé décrit par Ziegler pour la série comportant un noyau aromatique de moins (**9**).

CrO_3, Ac_2O / AcOH : 5 → 8

Pour expliquer la réduction du sel de benzopyrylium, il est important de préciser les réactifs capables de réaliser une telle réaction.

1. Retour aux dioxochromannes

Avec l'acide chlorhydrique aqueux seul, la réduction du composé *6* (X^- : ClO_4^-) n'a pas lieu. Il y a ouverture en *o*-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne : *4*. Il en est de même avec le mélange acide acétique, eau et tétrahydrofuranne, additionné d'acide chlorhydrique.

2. Pyranol

Traité par l'eau à ébullition, le perchlorate *6* se transforme sans dissolution apparente en chroménol-4 : *9 a* (R : H) ou hydroxy-5 benzo-3,4 homocoumestanne.

L'oxydation aisée de ce chroménol *9 a* en chromone *8* par CrO_3, AcOH confirme une structure de type *9* et élimine celle de type *10*.

En présence d'acide chlorhydrique aqueux, le produit *9 a* subit l'ouverture en dioxochromanne, par addition d'une molécule d'eau au niveau de l'oxygène hétérocyclique.

3. Éther éthylique

Avec l'éthanol à 95°, sans acide, la réduction n'a pas lieu non plus mais il se forme un dérivé cristallisé *9 b*, qui a la structure d'un éther éthylique en position 4.

Cet éther peut être également obtenu à partir du pyranol *9 a* par traitement avec l'éthanol contenant des traces d'acide chlorhydrique.

9

a : R = H
b : R = $-C_2H_5$
c : R = $-CH_3$
d : R = $-CO-CH_3$

10

Cet éther *9 b* se transforme à ébullition quantitativement en benzo-3,4 homocoumestanne par chauffage dans le mélange des deux réactifs : acide chlorhydrique 12N et éthanol (30/70). L'acétaldéhyde est caractérisé par le test au nitroprussiate de sodium (**5**).

L'isolement de cet éther *9 b* suggérait qu'il était aussi un intermédiaire dans cette réaction et devait être placé dans un milieu protonant pour subir la réduction en Δ^2-chromène. C'est pourquoi nous avons cherché à définir quels étaient les types d'éthers susceptibles de donner lieu à la réduction et dans quelles conditions.

4. Éther méthylique

Le perchlorate de benzopyrylium *6* recristallisé dans le méthanol donne, avec un excellent rendement, l'éther méthylique *9 c* (R : CH_3) ou méthoxy-5 benzo-3,4 homocoumestanne. Celui-ci se réduit en composé *5*, bien que difficilement, dans une solution méthanolique d'acide chlorhydrique, avec dégagement d'aldéhyde formique mis en évidence par l'acide chromotropique (test d'Eegriwe, modifié par Schmid) (**11, 12**).

5. Traitement par l'isopropanol

L'éther isopropylique n'est pas isolé car le perchlorate *6* conduit, directement par simple dissolution à chaud dans l'isopropanol, au chromène *5*, sans qu'il soit nécessaire d'introduire de l'acide chlorhydrique. L'acétone formée est caractérisée par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (**13**). La même réduction a lieu dans l'isopropanol et l'acide chlorhydrique, avec un rendement allant jusqu'à 90 %.

6. Traitement par le *t*-butanol

Dans les mêmes condiditions, le perchlorate *6* réagit très difficilement et conduit à des mélanges complexes. En présence d'acide chlorhydrique, ou simplement d'eau, le *ter*-butanol conduit à l'ouverture du noyau pyrylium, puisqu'on isole l'*o*-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne *4*.

7. Ester acétique

L'acide acétique seul ne permet que la recristallisation du sel de pyrylium *6* (X^- : ClO_4^-).

En présence d'acide chlorhydrique dilué et d'acide acétique, on observe encore l'ouverture en dioxochromanne *4*. Nous avons néanmoins préparé l'acétoxy-5 benzo-3,4 homocoumestanne *9 d* (R : $-COCH_3$),

a. par chauffage dans l'acide acétique bouillant du chroménol *9 a*,
b. par traitement du perchlorate *6* (X^- : ClO_4^-) par l'anhydride acétique en solution dans la pyridine,
c. par reflux du dioxo-2,4 chromanne *4* dans l'acide acétique.

On l'obtient également par action du mélange des acides acétique et chlorhydrique sur l'éther éthylique *9 b*.

8. **Traitement par l'acide formique**

L'acide formique seul est sans effet sur le sel de pyrylium *6* (X^- : ClO_4^-), comme l'acide acétique. Si le perchlorate de pyrylium est préalablement dissous dans la pyridine avant l'addition d'acide formique, le chromène *5* est isolé immédiatement avec un rendement quantitatif ; le formiate, intermédiaire de cette réduction, n'est pas isolé.

En résumé, tous ces dérivés *9 a*, *9 b*, *9 c* et *9 d* (R = H, C_2H_5, CH_3 et $COCH_3$) donnent le benzo-3,4 homocoumestanne *5* au cours du traitement par l'éthanol, ou mieux l'isopropanol et l'acide chlorhydrique, avec mise en évidence respectivement d'acétaldéhyde ou d'acétone. En remplaçant l'alcool primaire ou secondaire par l'eau ou le *ter*-butanol, on n'observe plus la réduction, mais l'ouverture en dioxo-2,4 chromanne *4*.

Un autre milieu permet la réduction des composés du type *9* dans d'excellentes conditions, c'est le mélange acide formique et pyridine, on observe alors un dégagement de gaz carbonique.

Par conséquent, nous pouvons dire que seuls les alcools primaires ou secondaires et l'acide formique donnent lieu à la réduction soit du dioxo-chromanne initial *4*, soit du perchlorate de benzopyrylium *6*, soit encore des composés d'addition nucléophile *9*. Nous constatons que ces réactifs possèdent tous un atome d'hydrogène sur le carbone porteur de la fonction oxygénée. Dans le cas où cet hydrogène fait défaut (acide acétique, *t*-butanol), la réduction n'a pas lieu.

Schéma réactionnel

Des données expérimentales précédentes (**1**), et du fait que le perchlorate de naphtopyrylium *6* (X^- : ClO_4^-) subit la réduction dans les mêmes conditions que l'*o*-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne *4*, on peut admettre pour cette réaction générale :

a — comme première étape, la cyclisation de l'*o*-hydroxybenzal-3 dioxo-2,4 chromanne *1* en sel de benzopyrylium *2* (X^- : Cl^-) ;

b — la formation aisée d'un composé du type éther en 4 par addition nucléophile sur le pyrylium, selon un processus réversible puisqu'il s'effectue parfois une transéthérification ;

c — la nécessité, pour que la réduction ait lieu, d'un milieu protonant. On remarque que la concentration en acide requise dépend essentiellement de la nature de l'éther. C'est ainsi que l'éther méthylique *9 c* a nécessité une plus forte concentration en acide que l'éther éthylique *9 b* pour donner le chromène *5*.

Nous pouvons donc envisager le schéma réactionnel suivant, faisant intervenir un transfert d'ion hydrure.

Le principe de la réduction de certains arylcarbinols par transfert d'hydrure a été examiné dans la littérature et vient appuyer le schéma proposé. Ainsi Bartlett et Mac Collum (**14**) ont montré que le triphénylméthanol est réduit par l'α-deutérioisopropanol en milieu acide, pour aboutir au triphénylméthane deutérié et à de l'acétone. De plus, avec le di-*para*-anisylméthanol, ils assistent à une dismutation en présence d'acide trichloracétique deutérié : le di-*para*-anisyl méthane formé étant exempt de deutérium. Ils en concluent que ces réactions d'oxydo-réduction consistent en un tranfert d'hydrure et non de proton.

De même, Baddeley et Nield (**15**) avaient montré que la dismutation du diphénylméthanol en présence de perchlorate de deutérium conduisait à du diphénylméthane ne contenant pas de deutérium.

Deno, dans une mise au point approfondie sur les réactions par transfert d'hydrure (**16**), discute cette interprétation, en ajoutant qu'il n'est pas possible de savoir si le transfert d'hydrure s'effectue sur l'éther protoné, ou s'il a lieu entre une molécule d'alcool et un cation, puisque dans les deux cas le diphénylméthane serait exempt de deutérium.

Enfin, la réduction par l'acide formique procède aussi par un transfert d'hydrure ; Stewart l'a prouvé au moyen de l'acide formique deutérié (**17**) :

$$(C_6H_5)_3C^+ + D\text{-}COOH \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}D + CO_2 + H^+$$

A la suite d'études cinétiques, l'auteur envisage la possibilité du réarrangement d'un ester formique intermédiaire :

$$(C_6H_5)_3C^+ + HCO_2^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_3 - C \overset{O}{\underset{H}{\diagup\diagdown}} C = O \rightarrow (C_6H_5)_3\ C\text{-}H + CO_2$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Réaction d'aldolisation entre l'hydroxy-4 coumarine et l'hydroxy-2 α-naphtaldéhyde

Elle est décrite dans la référence (**2**).

1. Avec des quantités équimoléculaires des 2 réactifs et un chauffage de 3 minutes seulement dans l'éthanol absolu, on obtient jusqu'à 80 % de rendement en o-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne *4*. Ce composé se présente sous forme d'aiguilles jaunes très fines. F : 247°C (Litt. 238°C (**2**)).

Analyse $C_{20}H_{12}O_4$: Calc. % : C 75,94 H 3,82
Tr. % : 76,01 3,70
I.R. (pastille de KBr) : pas de bande OH visible, $\nu_{C=O}$: 1710 cm^{-1}.

2. En doublant les proportions de coumarine par rapport à l'aldéhyde, on obtient le produit *7* ou hydroxy-4′ coumarinyl-3′ : 5 benzo-3, 4 homocoumestanne. F : 305°C. (Recristallisation dans l'acide acétique.)

Analyse $C_{29}H_{16}O_6$: Calc. % : C 75,65 H 3,50
Tr. % : 75,54 3,70

II. Préparation du benzo-3,4 homocoumestanne

1. Hétérocyclisation réductrice directe du dioxochromanne *4*

A la suspension de 1g de chromanne *4* dans 100 cm³ d'éthanol on ajoute 50 cm³ d'acide acétique pour réaliser la dissolution complète. On verse ensuite 50 cm³ d'acide chlorhydrique 12N. On maintient au reflux pendant 8 h. La solution initialement jaune devient progressivement rouge orangé. Un solide blanc en aiguilles se forme même à chaud. On le recristallise dans le mélange MeOH/AcOEt. Rdt : 79 % ; F : 248°C (Litt. 248°C (**3**) et 245°C (**4**)).

R.M.N. (C_6H_6, TMS en réf. interne) : -CH_2 benzylique $\delta = 3{,}83$ ppm (s 2H).

Si on remplace l'éthanol par l'isopropanol, un reflux de 4 h permet d'atteindre 89 % de rendement en chromène *5*.

Analyse $C_{20}H_{12}O_3$: Calc. % : C 79,99 H 4,03
Tr. % : 79,71 3,94
I.R. (pastille de KBr) : $\nu_{C=C}$: 1658 cm^{-1} (Δ-2 chromène) et
$\nu_{C=O}$: 1707 cm^{-1} (α-pyrone).

2. **Réduction du perchlorate de benzopyrylium** *6* **(X^- : ClO_4^-)**

— *Préparation*

a — 500 mg (15.10^{-4} mole) du dioxochromanne *4* sont dissous dans 100 cm^3 d'acide acétique. Dans la solution jaune vif, on fait tomber avec précaution 5 cm^3 d'une solution commerciale à 70 % d'acide perchlorique. Le mélange prend aussitôt une coloration rouge. Après 45 minutes de reflux, on refroidit, puis on ajoute un peu d'éther. On filtre, des paillettes rouges. Rdt : 70 à 80 %. On recristallise dans le mélange $AcOH/ClO_4H$.
F : 300°C avec changement d'état vers 150°C.

Analyse $C_{20}H_{11}ClO_7$:	Calc. % :	C 60,24	H 2,78	Cl 8,89
	Tr. % :	60,75	2,40	9,11

I.R. (pastille KBr) : νClO_4^- : 625 et 1080 cm^{-1} ; $\nu C{=}O$: 1755 cm^{-1}.

b — Le même sel est obtenu avec un rendement de 52 % si l'on traite une solution de 200 mg de chromène *5* dans 40 cm^3 d'acide acétique par 10 cm^3 de ClO_4H à 70 %, à la suite d'une réaction de dismutation.

c — Il se forme encore ce sel (Rdt : 16 %) si l'on part du dérivé de duplication 7.

— *Réduction du perchlorate 6 en chromène 5*

a — 1 g de sel *6* (25.10^{-4} mole) est mis dans 100 cm^3 d'éthanol. Dans cette solution orange foncé on verse 35 cm^3 d'HCl 12N. On laisse au reflux pendant 10 minutes. Il apparaît très vite un précipité blanc microcristallin qui est filtré et séché.

Le spectre infrarouge est identique à celui du composé obtenu par la méthode « directe ». Rdt : 80 %.

b — On obtient également du chromène *5* en traitant le sel de benzopyrylium *6* par l'isopropanol bouillant.

c — Dissous dans la pyridine, le sel de benzopyrylium *6* se transforme aussitôt en chromène *5* après addition d'acide formique. Le rendement est quantitatif. On observe un dégagement de CO_2. L'isolement se fait en jetant le mélange réactionnel sur de la glace pilée.

3. **Rupture -C-C- du produit de duplication** *7*

La technique est décrite dans la référence (**1**) p. 3143. Le chromène *5* est ainsi isolé.

III. Préparation des composés du type *9* ou alcoxy-5 benzo-3,4 homocoumestanne

— *Dérivés 9 b* (R : C_2H_5), *9 c* (R : CH_3) et *9 a* (R : H)

Ils sont préparés par simple ébullition du perchlorate de benzopyrylium *6* respectivement, dans l'éthanol (Rdt : 74 %), le méthanol (Rdt : 77 %) et l'eau (Rdt : 63 %). Après deux traitements successifs, les éthers sont parfaitement blancs.

R.M.N. : *9 b* ($CDCl_3$) $\delta_{O\text{-}CH_2}$ = 3,38 ppm (m) ; δ_{CH_3} = 0,97 ppm (t), J = 6,5 Hz.
9 c ($CDCl_3$) δ_{OCH_3} = 3,05 ppm (s).

Avec l'eau, le composé en suspension reste coloré en rouge, mais il devient pulvérulent. Il est purifié par lavages à l'eau bouillante.

— *Dérivé 9 d* (R : $COCH_3$)

Nous avons préparé l'acétoxy-5 benzo-3,5 homocoumestanne de plusieurs façons :

— soit par ébullition de *9 a* dans l'anhydride acétique. On jette sur de la glace, filtre, lave à l'eau et recristallise dans l'éthanol,
— soit par dissolution du sel de benzopyrylium *6* dans la pyridine, addition d'anhydride acétique et ébullition 1 heure. Même mode d'extraction que précédemment,
— soit par chauffage à reflux du dioxo-chromanne *4* dans l'acide acétique, refroidissement, puis filtration.

Tableau des constantes physiques des composés du type *9*

N°	R	Formule brute	F °C	Analyse Calculé % C	H	Trouvé % C	H	I.R. cm⁻¹ ν C = C	ν C = O
9 b	C_2H_5	$C_{22}H_{16}O_4$	170 et 240	76,73	4,68	76,56	4,88	1647	1715
9 c	CH_3	$C_{21}H_{16}O_4$	180	76,35	4,27	76,47	4,55	1645	1721
9 a	H	$C_{20}H_{12}O_4$	232	75,94	3,82	75,66	3,54	1648	1677
9 d	$COCH_3$	$C_{22}H_{14}O_5$	169	73,74	3,94	73,69	3,79		

IV. Étude de la réactivité des éthers *9 b* et *9 c*

Technique générale

L'éther est placé dans un ballon surmonté d'une courte colonne Vigreux. Par un réfrigérant descendant, les gaz formés viennent se dissoudre dans un ballon refroidi contenant un peu d'eau distillée.

Avec *9 b*, placé dans EtOH/HCl, on caractérise l'éthanal (**5**).
Avec *9 c*, placé dans MeOH/HCl, on caractérise le méthanal (**11**, **12**).
Avec *9 b* et *9 c*, placés dans isopropanol/HCl, on caractérise l'acétone (**13**).

V. Préparation de l'oxo-5 benzo-3,4 homocoumestanne *8*

— Par oxydation chromique selon Ziegler (**9**) du chromène *5*.
— Par oxydation chromique du chroménol *9 a*.

F : 321°C

Analyse $C_{20}H_{10}O_4$: Calc. % : C 76,43 H 3,21
Tr. % : 76,99 3,27

I.R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1746 cm⁻¹ (lactone).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(**1**) Riboulleau, J., C. Deschamps-Vallet, D. Molho et C. Mentzer, 1970. — *Bull. Soc. chim. :* 3138.

(**2**) Eckstein, M., A. Kocwa et H. Pazdro, 1958. — *Roczn. Chem.*, **32** : 789.
— 1959. — *Chem. Abstr.*, **53** (10198 *a*).

(**3**) Ziegler, E., et K. Mayr, 1961. — *Monatsh. Chem.*, **92** : 246.

(**4**) Molho, D., 1961. — *Bull. Soc. chim.* : 1417.

(**5**) Simon, L., 1898. — *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., **19** : 52 et Mém. : 297.

(**6**) Cavill, G. W. K., A. Robertson et W. B. Whalley, 1950. — *J. chem. Soc.* : 1031.

(**7**) Fosse, R, 1901. — *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **133** : 881.
— 1906. — *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., **35** : 1005.

(**8**) Kny-Jones, F. G., et A. M. Ward, 1930. — *J. chem. Soc.* : 535.

(**9**) Ziegler, E., K. Mayr et U. Roszmann, 1961. — *Monatsh. Chem.*, **92** : 296.

(**10**) Aknin, J., C. Deschamps-Vallet, J. Andrieux, B. Bodo et D. Molho, 1974. — *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér. : 13.

(**11**) Eegriwe, E., 1937. — Z. anal. Chem., **110** : 22.
— 1937. — *Chem. Abstr.*, **31** : 8442[2].

(**12**) Stamm, O. A., H. Schmid et J. Büchi, 1958. — *Helv. chim. Acta*, **41** : 2006.

(**13**) Lund, H., 1937. — *Ber.*, **70** : 1520.

(**14**) Bartlett, P. D., et J. D. McCollum, 1956. — *J. amer. chem. Soc.*, **78** : 1441.

(**15**) Baddeley, G., et P. G. Nield, 1954. — *J. chem. Soc.* : 4684.

(**16**) Deno, N. C., H. J. Peterson et G. S. Saines, 1960. — *Chem. Rev.*, **60** : 7.

(**17**) Stewart, R., 1957. — *Can. J. Chem.*, **35** : 766.

Manuscrit déposé le 27 mai 1974.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., no 274, nov.-déc. 1974,
Sciences physico-chimiques 3 : 3-12.

Achevé d'imprimer le 30 avril 1975.

Sels de benzopyrylium

II. Sur un phénomène d'oxydation et de réduction en spectrométrie de masse de perchlorates de benzopyrylium

par Jacques AKNIN, Colette DESCHAMPS-VALLET,
Jean ANDRIEUX, Bernard BODO et Darius MOLHO *

Résumé. — Les perchlorates de benzopyrylium donnent lieu, lors de leur analyse en spectrométrie de masse, à la formation d'ions inattendus. L'un d'entre eux provient de la capture d'un radical hydrogène par l'ion benzopyrylium pour former l'ion chromène correspondant, ce qui équivaut à une réduction. Un autre est produit par la décomposition thermique de ces composés conduisant à un ion chromone, correspondant à une oxydation. L'étude des dérivés simples de ces sels permet d'expliquer les phénomènes observés.

Abstract. — When submitted to mass spectrometric analysis, benzopyrylium perchlorates afford unexpected ions. One among them is produced when the benzopyrylium ion adds one hydrogen radical : the corresponding chromene ion is obtained and the overall reaction is a reduction. Another one, formed through thermal decomposition (pyrolysis) of these compounds, is a chromone ion, and this corresponds to oxidation process. A study of simple derivatives of these salts provide an explanation of the observed data.

Les études en spectrométrie de masse des sels de pyrylium sont rares et concernent essentiellement les iodures et les chlorures (**1**), (**2**). Le cas des perchlorates de pyrylium, plus faciles à manipuler, mais moins volatils, n'était pas décrit. En conséquence, nous avons étudié le comportement d'un perchlorate de benzopyrylium lors de son introduction dans un spectromètre de masse (**3**). La complexité de son spectre nous a conduit à examiner en outre des dérivés simples de ce composé dans le but d'apporter une explication aux phénomènes observés.

Nous avons décrit précédemment (**4**) une réaction d'hétérocyclisation réductrice de l'*o*-hydroxynaphtylidène-3 dioxo-2,4 chromanne *1* en benzochroménocoumarine *2*, au sein de l'alcool chlorhydrique. Il a été alors démontré que l'intermédiaire était un sel de benzopyrylium *3* qui subissait une réduction par transfert d'hydrure à partir d'un alcool. Cet intermédiaire *3* a été isolé sous forme de perchlorate (X^- : ClO_4^-).

HX

1   3   2

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

Le transfert d'hydrure ainsi mis en évidence est en fait une réaction de type nucléophile. Cette addition nucléophile sur un sel de benzopyrylium s'effectue également avec divers agents riches en électrons. Ainsi le perchlorate de benzopyrylium *3* conduit par addition d'eau au chroménol *4 a*, par addition d'alcool méthylique ou éthylique aux éthers *4b* ou *4 c* respectivement, et par addition d'acide acétique à l'ester *4 d*.

H OR O O O

4

4 a :	R = $-H$
4 b :	R = $-CH_3$
4 c :	R = $-C_2H_5$
4 d :	R = $-CO\text{-}CH_3$

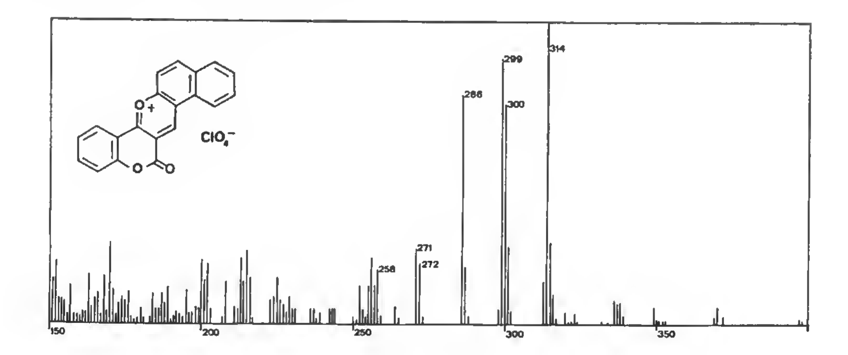
Tous les composés étudiés, *1*, *2*, *3* (X^- : ClO_4^-) et *4*, présentent en spectrométrie de masse un pic très important à m/e 299, correspondant à l'ion benzopyrylium *5*.

1 ⟶
2 ⟶
3 ⟶
4 ⟶ m/e 299 5

Ceci était attendu, en particulier dans le cas du perchlorate de benzopyrylium *3* (X^- : ClO_4^-). Nilsson (**1**), étudiant des chlorures de flavylium, avait déjà constaté l'intensité forte du pic flavylium en spectrométrie de masse, le haut degré de délocalisation de la charge expliquant la stabilité de cet ion *6*.

6

Mais le spectre du perchlorate *3* comporte des pics de masse supérieurs à 299 (fig. A), notamment deux pics intenses à m/e 300 et m/e 314.

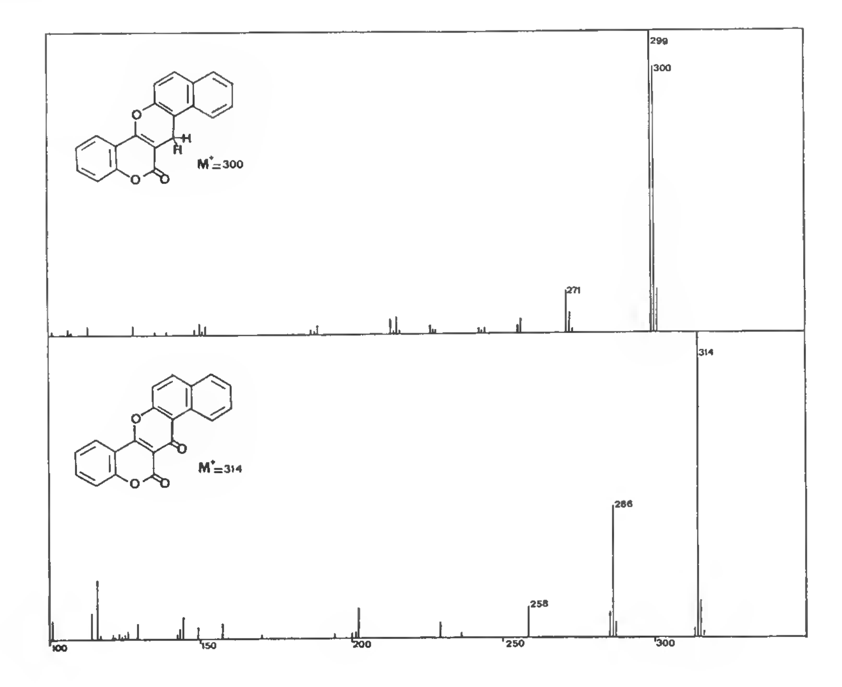


Le pic m/e 300, dont l'intensité relative varie selon les spectres, ne doit pas être considéré exclusivement comme le pic isotopique de m/e 299, puisqu'il représente en général plus de 80 % de celui-ci au lieu des 22 % prévus par les tables d'abondance isotopique. On peut admettre qu'il s'est formé du chromène *2* à partir du benzopyrylium *3* par capture d'un atome d'hydrogène.

m/e 299 + H˙ ⟶ [m/e 300]$^{+\cdot}$

Ce phénomène se retrouve d'ailleurs dans le cas des chlorures de flavylium de Nilsson bien que cet auteur ne commente pas ce point.

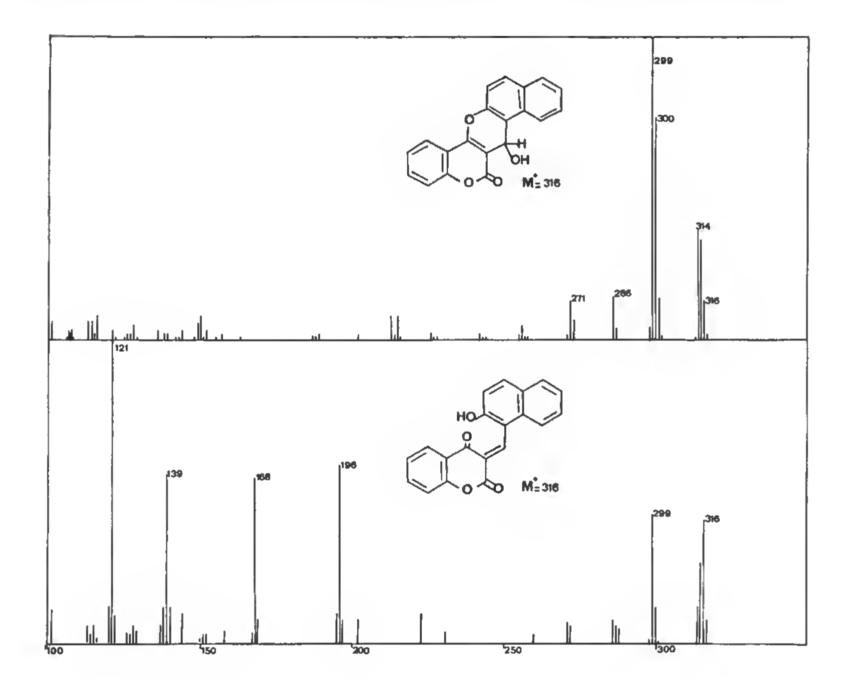
Le pic m/e 314 correspond, du point de vue masse moléculaire, au composé de type chromone *7*. Nous avons prouvé ce fait en soumettant par ailleurs ce produit *7*, préparé par une synthèse indépendante, à l'impact électronique. Tous les fragments observés dans ce spectre (fig. B), en particulier ceux dus à la perte successive des groupes carbonyles, se retrouvent dans le tracé du perchlorate de benzopyrylium *3*, avec des intensités relatives équivalentes.



La formation de ee eomposé *7* peut s'expliquer par l'oxydation de l'ion *3* par l'anion perchlorate, selon un processus à rapproeher dc l'oxydation ehromique des alcools.

ClO_3 H Δ
ClO_4^-
7
m/e 314

Il est vraisemblable que eette réaction d'oxydation de l'ion benzopyrylium s'effectue sous l'influence de la haute température (350°C) néeessaire au passage de ce produit et qu'elle est purement thermique. De plus, la présenee de nombreux autres pics de faible intensité, que l'on trouve au-delà de la masse m/e 299, montre qu'ont lieu des réaetions complexes eonduisant à des corps difficiles à identifier dans ees eonditions.



Le phénomène d'oxydation et de réduction se retrouve avee eertains dérivés d'addition du type *4*. Ainsi le chroménol *4 a* donne lieu à la formation, en plus du pie m/e 299, de eeux dc m/e 300 et m/e 314 (fig. C). Il peut s'agir dans ee eas d'une dismutation thermique, l'intermédiaire étant un éther double *8*.

4a → Δ → 2 + 7

m/e 300 ; m/e 314

Ce type de dismutation n'a pas seulement lieu dans la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse, il est par ailleurs connu ; ainsi le xanthydrol *9*, par exemple, donne lieu à cette réaction.

9

Il est intéressant de remarquer que le dioxochromanne *1*, de même masse moléculaire que le chroménol *4 a*, a un comportement différent (fig. C). Trois types de fragmentations apparaissent dans son spectre :

— La formation de benzopyrylium *3*, comme précédemment, mais avec une intensité relative moindre ;

— Un retro Diels Alder avec transfert d'hydrogène ;

— Une fragmentation particulière conduisant successivement aux pics m/e 196, 168 et 139. Nous proposons une interprétation possible impliquant la formation intermédiaire de benzo-5,6 coumarine.

m/e 121 (100 %)

m/e 316 (41 %)

m/e 299 (43 %)

m/e 196 (59 %)

m/e 139 (56 %)

m/e 168 (55 %)

On observe enfin, dans le spectre du composé *1*, un pic à m/e 314 d'intensité relative faible (12 %), pour lequel plusieurs interprétations peuvent être envisagées. On peut en effet supposer dans ce cas une réaction mineure conduisant à la formation d'un hémicétal *10*. Par transposition de l'hydroxyle il se formerait du chroménol *4 a*, lequel subirait la dismutation décrite précédemment pour conduire à la chromone *7* (m/e 314).

1 → 10 → 4a → 7

L'acétate *1 b* de ce composé *1* présente une fragmentation identique. L'acétate *4 d* du chroménol *4 a* a un comportement tout à fait analogue à celui du perchlorate *3* (X^- : ClO_4^-) : on observe en effet la formation du dérivé d'oxydation m/e 314, pic de base du spectre, du dérivé de réduction m/e 300 (66 %) et de l'ion benzopyrylium m/e 299 (86 %).

H OCOCH$_3$ m/e 358 (0,3 %)

m/e 300 (66 %) m/e 299 (86 %) m/e 314 (100 %)

Dans le cas des éthers méthylique *4 b* ou éthylique *4 c*, on n'observe pratiquement que la formation de l'ion benzopyrylium *3*, tous les autres pics étant inférieurs à 5 %.

H OCH$_3$ → H

m/e 330 (0,5 %) m/e 299 (100 %)

Le spectre ne fait pas apparaître d'oxydation dans ce cas, et le pic m/e 300 représentant 24 % peut être considéré comme l'isotope de m/e 299 (22 % prévus) aux erreurs de mesure près.

Les résultats décrits dans cet article ont été confirmés par l'étude d'autres perchlorates de benzopyrylium (**6**).

Il apparaît, en conclusion, que les perchlorates de benzopyrylium, composés ioniques donc peu volatils, se décomposent thermiquement lors de leur analyse en spectrométrie de masse. En plus de l'ion benzopyrylium (M^+), stabilisé par la délocalisation de la charge, on observe la formation par thermolyse des produits de réduction ($M^+ + 1$) et d'oxydation ($M^+ + 15$) correspondants.

Ce comportement thermolytique de composés ioniques semble général. PEDERSEN et MØLLER (**7**) ont, en effet, décrit récemment que des sels de dithiole-1,2 ylium subissent également une thermolyse dans ces conditions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composés étudiés sont décrits dans l'article précédent. Les spectres de masse ont été effectués avec un appareil Thomson-CSF T.N.H. 208, par introduction directe à une pression de 10^{-6} torr, une tension d'accélération de 10 kV et à une température proche des points de fusion des composés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(**1**) NILSSON, E., 1969. — *Ark. Khem.*, **30** (393).

(**2**) DUFFIELD, A. M., C. DJERASSI et A. T. BALABAN, 1971. — *Org. Mass Spectr.*, **5** : 87.

(**3**) Ce travail a fait l'objet d'une communication à la Société chimique de France. *Bull. Soc. chim.*, bimensuel, 1969, **3**b : 6.

(**4**) DESCHAMPS-VALLET, C., J. AKNIN, J. ANDRIEUX, B. BODO et D. MOLHO, 1974. — *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 3e sér. : 3.

(**5**) WARD, A. M., et F. G. KNY-JONES, 1970. — *J. chem. Soc.* : 535.

(**6**) ANDRIEUX, J. — Thèse Doct. ès Sciences Physiques, Paris, 18/12/1972.

(**7**) PEDERSEN, C. Th., et J. MØLLER, 1974. — *Tetrahedron*, **30** : 553.

Manuscrit déposé le 27 mai 1974.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., nº 274, nov.-déc. 1974, Sciences physico-chimiques 3 : 13-19.

Achevé d'imprimer le 30 avril 1975.

Essai de représentation géométrique des relations chimiotaxonomiques
Application à l'O-substitution des flavones

par Per Jössang et Darius Molho *

Résumé. — Un modèle géométrique est proposé pour représenter les relations chimiotaxonomiques. A cet effet, les fréquences d'un type donné de substitution sur un squelette de base choisi sont interprétées comme les composantes d'un vecteur dans un espace euclidien. La méthode est illustrée par l'examen des fréquences de l'O-substitution du squelette flavonique dans diverses familles botaniques.

On étudie également le degré de méthylation des flavones et la distribution du degré de l'O-substitution dans divers groupes végétaux.

Quelques corrélations avec la classification botanique sont suggérées.

Dans ce qui suit, nous nous référons à la taxonomie numérique telle qu'elle est exposée dans l'ouvrage de Sokal et Sneath (**1**), et cela parce que nous proposons une méthode chimique de classification qui s'exprime par des relations numériques. Cela n'implique pas, de notre part, une adhésion sans réserve aux positions de principe défendues par ces auteurs.

L'introduction de la mesure en chimiotaxonomie est une étape naturelle dans l'évolution de cette discipline. Le procédé le plus simple, et souvent utilisé, d'estimation numérique de la similitude chimique de deux taxons (ou, si l'on veut être puriste, de deux unités taxonomiques opérationnelles) utilise le coefficient de concordance simple.

A cet effet, on se donne un ensemble E, de plusieurs dizaines de substances, susceptibles de présence ou d'absence dans les groupes envisagés. Soit m le nombre de ces substances ; si deux taxons ont en commun n substances appartenant à E, le coefficient de concordance simple des deux taxons égale n/m.

Expérimentalement, c'est le plus souvent à la chromatographie, en couches minces pour les solides ou en phase gazeuse pour les liquides, que l'on a recours pour caractériser les diverses substances : leur isolement à l'état pur n'est pas généralement nécessaire et, surtout, la structure des molécules, même si elle est connue, n'intervient pas dans le calcul de la similitude.

Autrement dit, on perd de l'information. C'est pourquoi, au lieu de faire intervenir le caractère absence/présence de molécules données dans l'estimation de l'analogie, nous suggérons de franchir une étape supplémentaire dans l'analyse et d'envisager le caractère

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

absence/présence d'une propriété moléculaire p, définie sur les sommets d'un squelette S donné.

Cela revient en quelque sorte à changer d'échelle et passer du chromatogramme à la molécule.

Nous illustrons la méthode en choisissant comme squelette S celui de la flavone, très répandu, et comme propriété p, la substitution par O (OH ou OCH_3).

Les sommets de S sont numérotés de 1 à n, par exemple conformément aux règles de la nomenclature (que nous avons indiquées figure 1 sur le diagramme des Compositae, chiffres intérieurs).

Si on envisage un taxon T de rang déterminé (la famille botanique, par exemple), ainsi que l'ensemble des molécules de squelette S isolées de T, α_i étant la fréquence de substitution du sommet i, écrire $\alpha_5 = 0{,}79$ pour T = Leguminosae, signifie que, si l'on considère toutes les flavones (flavonols inclus) des Leguminosae, le sommet 5 porte un OH ou un OCH_3 dans 79 % des cas. En écrivant à côté du sommet i la valeur correspondante α_i et procédant de même pour tous les sommets, on obtient un diagramme moléculaire (quelques diagrammes typiques sont indiqués figure 1). $(\alpha_1, \ldots \alpha_i, \ldots \alpha_n)$ est un vecteur d'un espace

COMPOSITAE
N = 150

LEGUMINOSAE
N = 136

RUTACEAE
N = 66

LABIATAE
N = 41

ROSACEAE
N = 59

PINACEAE
N = 42

Fig. 1. — Diagrammes de familles.
N représente le nombre de flavones relevées dans la littérature pour chacun des groupes.

euclidien à n dimensions, où tout taxon T est représenté par un point : l'extrémité de ce vecteur. On peut définir l'analogie de deux taxons par la distance euclidienne de leurs points représentatifs.

$$\text{Distance entre les taxons } T_\alpha \text{ et } T_\beta = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (\alpha_i - \beta_i)^2}$$

Les diagrammes sont obtenus en relevant systématiquement toutes les flavones isolées à partir des plantes (*Chemical Abstracts*, 1917-1971).

Les sommets 2′ et 6′ étant équivalents, nous avons choisi la notation indiquée sur les diagrammes : le nombre inscrit au-dessus de la verticale passant par ces sommets représente la fréquence de la monosubstitution en ces positions, celui inscrit au-dessous, la fréquence de la disubstitution ; de même pour les sommets 3′ et 5′.

On observe que les diagrammes ont une signification :

1. *taxonomique* : En effet, ils diffèrent selon les familles qu'ils représentent, et cette simple constatation suffirait pour les justifier. Par exemple, les valeurs très fortes des α_i des Rutaceae sont une caractéristique frappante dans une famille par enchaînement qui n'offre que peu de caractères constants.

2. *biochimique* : L'alternance fréquente de valeurs voisines de 1 et de 0 dans le noyau A, signe une biogénèse acétique (Rosaceae, Pinaceae) ; chez les plantes évoluées interviennent des O-substitutions supplémentaires que nous examinerons ultérieurement.

Dans un travail antérieur (1972) nous avions utilisé la même méthode, mais le squelette considéré n'était pas la flavone, mais la xanthone (**2**). L'examen des diagrammes des xanthones conduisait à des conclusions en accord avec la biogénèse, au point que si celle-ci n'avait pas été connue, on eût pu la suggérer [1].

Tableau I. — Distances euclidiennes des points représentatifs des diagrammes.

	Compositae	Rutaceae	Labiatae	Leguminosae	Rosaceae	Pinaceae
Compositae	0	0,57	0,60	0,45	0,43	0,54
Rutaceae	0,57	0	0,71	0,86	0,90	0,92
Labiatae	0,60	0,71	0	0,90	0,88	0,80
Leguminosae	0,45	0,86	0,90	0	0,24	0,44
Rosaceae	0,43	0,90	0,88	0,24	0	0,32
Pinaceae	0,54	0,92	0,80	0,44	0,32	0

1. Des raisonnements de ce type ont été développés par J. H. Richards et J. B. Hendrickson, *in* « The biosynthesis of steroids, terpenes and acetogenins », Benjamin ed., 1964, New York.

Il est intéressant de noter que la simple recherche documentaire, résumée sous une forme compacte dans les diagrammes, permet de prévoir des résultats dont la démonstration expérimentale fait intervenir des techniques relativement sophistiquées (marquage par éléments marqués).

3. *géométrique* : Les diagrammes permettent en effet de représenter les taxons par des points, et leurs similitudes, en ce qui concerne l'O-substitution des flavones, par des distances.

En appliquant la formule donnée plus haut de la distance euclidienne aux diagrammes appropriés de la figure 1, on obtient les valeurs des distances, indiquées dans le tableau I. Il serait aberrant de chercher une correspondance étroite entre telle ou telle classification phylétique et les distances ainsi obtenues, basées sur la chimie seule, et sur le seul squelette de base flavone ; mais il est intéressant d'observer que si l'on compare les distances des Compositae, Leguminosae, Rutaceae, Labiatae et Rosaceae — qui sont des Angiospermes — aux Pinaceae (Gymnospermes), c'est la distance Rosaceae-Pinaceae qui est la plus courte : 0,32 : or les Rosaceae constituent précisément la famille la plus primitive des Angiospermes précitées. Les Leguminosae ne sont pas très loin des Rosaceae (0,24), alors qu'une famille aussi évoluée que les Labiatae se situe fort loin des Rosaceae (0,88).

On remarque que les Compositae sont relativement moins éloignées des Rosaceae (0,43), et l'on sait que l'unanimité n'est pas faite en ce qui concerne le haut degré d'évolution généralement attribué à cette famille qui conserve en fait certains caractères archaïques, embryogéniques notamment (**3**).

Dans le présent travail nous avons construit des diagrammes relatifs à des taxons ayant généralement le rang de famille ; antérieurement (**2**) nous avions procédé de même au niveau des genres de la famille des Gentianaceae, et calculé les distances. (Le squelette étant alors la xanthone, on aperçoit ainsi une généralisation de la méthode par l'emploi de squelettes multiples : terpènes, alcaloïdes, stéroïdes...) On peut, au contraire, grouper les familles en ensembles plus vastes, convenablement choisis, puis construire les diagrammes correspondants, de façon à atténuer les caractéristiques des familles et à accentuer celles de l'ensemble. C'est ce que nous avons fait figure 2 en groupant les Ptéridophytes et les Gymnospermes sous le nom de « plantes primitives », puis les Monocotylédones, et enfin, sous le terme assez approximatif de « Dicotylédones évoluées », sept familles qui semblaient mériter ce qualificatif (Leguminosae, Compositae, Rutaceae, Scrophulariaceae, Labiatae, Solanaceae et Ericaceae).

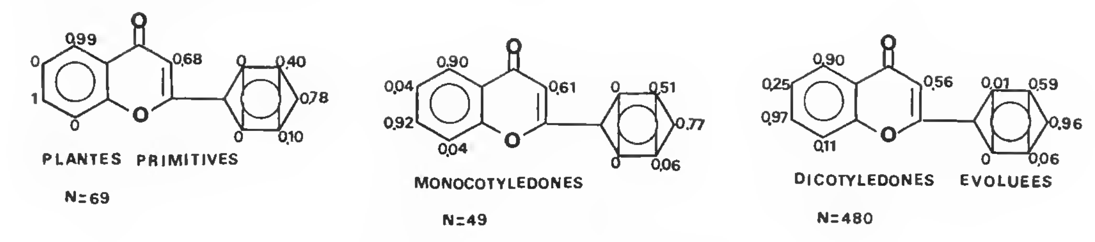


Fig. 2. — Diagrammes de groupes.

On observe que α_3 et α_5 diminuent quand on passe des « plantes primitives » aux Monocotylédones, puis aux « Dicotylédones évoluées » (fig. 2), ce qui exprime la décroissance

respectivement de la fréquence des flavonols et de la « trihydroxylation » sur le noyau latéral, en accord avec les règles de BATE-SMITH (**4**).

On constate ensuite que la distance « plantes primitives-Dicotylédones évoluées » est supérieure (0,41) à celles qui séparent les « plantes primitives » des Monocotylédones (0,19) et les Monocotylédones des Dicotylédones évoluées (0,31).

Revenant à la figure 1, nous pouvons y lire que les Labiatae présentent simultanément l'absence de trihydroxylation ($\alpha_{5'} = 0$) et une très faible fréquence de flavonol ($\alpha_3 = 0{,}05$), et il s'agit précisément d'une famille très évoluée. Les Leguminosae illustrent la situation inverse : les plus proches des Rosaceae, ainsi que nous l'avions noté ci-dessus pour ce qui est de la distance euclidienne, sont aussi les plus trihydroxylées ($\alpha_{5'} = 0{,}10$) et les plus riches en flavonols ($\alpha_3 = 0{,}80$), parmi les cinq familles d'Angiospermes dont les diagrammes sont donnés figure 1.

Sur la représentation par diagrammes viennent se greffer diverses questions annexes.

La première concerne ce que l'on peut appeler les « caractères taxonomiques exceptionnels ».

Les diagrammes montrent que si les sommets 4′, 3, 5 et 7 sont très substitués, il n'en est pas de même pour les sommets 2′, 6 et 8.

Le sommet 2′ n'est substitué de façon appréciable que chez les Moraceae (12 cas de flavones relevées), plus rarement chez les Leguminosae (6 cas) et Acanthaceae (4 cas), et sporadiquement (1 cas ou 2) dans quelques familles (Saxifragaceae, Anacardiaceae, Rutaceae, Ranunculaceae et Datiscaceae).

La O-substitution en 2′ est un caractère commun à *Artocarpus*, *Maclura* (incl. *Chlorophora*), *Treculia* et *Morus*, les trois premiers genres appartenant aux Artocarpeae, le dernier aux Moreae. Nous rencontrons ici un critère chimique qui a d'autant plus de valeur qu'il est exceptionnel dans l'ensemble du règne végétal, et qui concerne d'ailleurs un taxon supragénérique. Dans les Acanthaceae, la substitution en 2′ se rencontre seulement dans *Andrographis* (*A. echioides*, *A. wightiana* et *A. paniculata*) ; dans les Leguminosae, elle est limitée à l'espèce *Apuleia leiocarpa*.

La disubstitution en 2′ et 6′ est encore plus rare puisque nous ne l'avons relevée que dans un cas, celui de *Casimiroa edulis*, une Rutaceae.

Il s'agit en somme, ici, de caractères exceptionnels dont le champ d'application est très étroit, mais qui illustrent notre propos en mettant en évidence la valeur taxonomique des O-substitutions sur un sommet.

La O-substitution en 6 ou en 8 est beaucoup plus fréquente. Si on classe les familles botaniques par ordre de fréquence décroissante de l'O-substitution en 6 ou en 8, on obtient respectivement :

— en 6 : Compositae (46), Rutaceae, (39), Labiatae (20), Leguminosae (11), Scrophulariaceae (9), Verbenaceae (5) et Rubiaceae (4) ;

— en 8 : Rutaceae (37), Compositae (13), Malvaceae (8), Leguminosae (7), Rubiaceae (5), Primulaceae (5) et Verbenaceae (3).

Si l'on examine où se situent ces familles sur l'arbre phylétique de HUTCHINSON (d'après ENGLER (**5**)), on observe que les familles citées ne sont pas du tout disposées au hasard : elles sont toutes des fins de Phylum, à l'exception des Malvaceae et des Primulaceae qui occupent une position subterminale. On peut donc énoncer : « une fréquence d'O-substi-

tution élevée, en 6 ou 8 du squelette flavonique, est caractéristique de fins de phylum au sens de Hutchinson ».

On remarque ensuite que parmi les familles ci-dessus, cinq sont communes aux deux listes, ainsi les sommets 6 et 8 jouent, botaniquement, des rôles analogues, mais non identiques (nous n'examinons pas ici la C-substitution, en particulier la substitution par CH_3, sinon nous pourrions faire remarquer que la substitution par CH_3 en 6 et en 8 est un caractère remarquable d'*Eucalyptus*, ce qui confirme encore le rôle analogue des sommets 6 et 8).

Nous terminerons cette étude en introduisant deux notions qui ne sont plus attachées à des sommets précisés, mais qui concernent leur ensemble : le degré de l'O-méthylation, et la distribution du degré de l'O-substitution dans les familles.

Nous définissons le degré de l'O-méthylation d'un taxon, relativement au squelette flavonique, comme le pourcentage de OCH_3 par rapport à l'ensemble des OH et OCH_3.

Les résultats sont indiqués tableau II.

Tableau II. — Degré de méthylation global m.

Rutaceae : 0,76
Pinaceae : 0,24
Labiatae : 0,23
Compositae : 0,21
Leguminosae : 0,13
Scrophulariaceae : 0,12
Ericaceae : 0,041
Rosaceae : 0,028

Monocotylédones : 0,10
Plantes primitives : 0,18
Dicotylédones évoluées : 0,25

On constate qu'il n'apparaît pas de relation simple entre le degré de l'O-méthylation m et l'évolution des groupes botaniques. Il y a là une différence avec les résultats obtenus par Hale (**6**) dans le domaine des lichens, mais il faut remarquer que cet auteur définit le degré de l'O-méthylation comme étant le pourcentage, non de substituants, mais de molécules (depsides et depsidones) O-méthylées. Hale remarque lui-même qu'il s'agit d'une mesure plutôt imprécise (elle l'est parce que l'on ne distingue pas une molécule portant un seul groupement méthoxyle d'une molécule qui en porterait dix, par exemple). On ne peut pas, cependant, ne pas être frappé par les grandes variations de m dans les divers groupes botaniques qui confèrent à cet indice une certaine valeur taxonomique. Dans les Rutaceae, m atteint 0,76, ce qui est exceptionnellement élevé, alors que dans les Rosaceae, m possède une valeur très faible de 0,028.

Soulignons également la faible valeur de m dans les Monocotylédones, par rapport aux Dicotylédones ou par rapport aux « plantes primitives ».

Si on examine le degré de l'O-méthylation, non plus globalement, c'est-à-dire sur l'ensemble des sommets, mais sur des sommets précisés (et plus spécialement sur les sommets les plus substitués, car ils le sont assez pour autoriser le calcul de moyennes), on constate

que le sommet 5 est beaucoup moins O-méthylé (6, 7 %) que les sommets 4′ (14 %) et 7 (17 %), respectivement, pour l'ensemble des végétaux. Cela s'explique par la proximité, gênante, du carbonyle (et implique que la méthylation intervienne à un stade final de la biogénèse : il faut supposer le squelette édifié, le carbonyle et les hydroxyles en place, pour que s'exerce la contrainte précitée).

Il n'en reste pas moins que ce sont beaucoup moins les conditions de la molécule que la nature des familles botaniques qui intervient dans l'O-méthylation de tel sommet plutôt que tel autre : les Ericaceae, qui participent à raison de 12,5 % dans l'O-méthylation du sommet 5 ne sont jamais O-méthylées en 7 ou en 4′.

L'intérêt des degrés de méthylation sur les divers sommets est surtout taxonomique : quelques résultats sont indiqués tableau III. On note les valeurs exceptionnellement élevées des Rutaceae qui présentent, en outre, la particularité d'être deux fois plus O-méthylées en 5 qu'en 7 ; en outre, les Compositae, les Leguminosae et les Pinaceae sont en bonne place. On note aussi que les Verbenaceae sont, en 7 et 4′, moins O-méthylées que les Labiatae.

Tableau III. — Degrés de méthylation des sommets 4′, 5 et 7.

Sommet 5

Rutaceae : 54 %
Ericaceae : 12,5 %
Pinaceae : 8,3 %
Leguminosae : 6,9 %
...

Sommet 7

Rutaceae : 21,5 %
Compositae : 11,8 %
Leguminosae : 11,3 %
Pinaceae : 7,7 %
Labiatae : 5,6 %
Myrtaceae : 4,1 %
Rosaceae : 3,0 %
Verbenaceae : 2,56 %
...

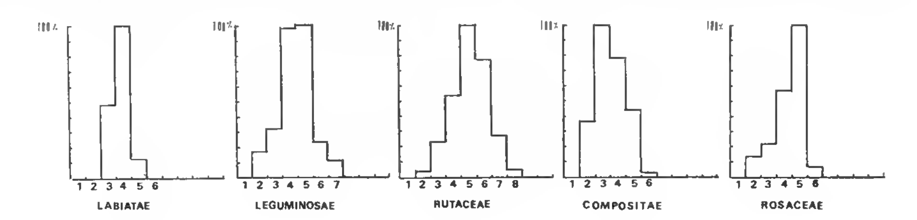
Sommet 4′

Rutaceae : 28 %
Compositae : 16,3 %
Leguminosae : 13,7 %
Labiatae : 7,2 %
Myrtaceae, Pinaceae et Scrophulariaceae : 3,27 %
Verbenaceae : 1,96 %
...

Il reste que dans les diverses familles on rencontre des squelettes flavoniques tri O-substitués, tetra O-substitués, etc. La question se pose de savoir si tel degré de substitution est plus répandu dans telle famille. On est ainsi conduit à chercher la distribution de ces degrés, au sens habituel de la statistique. Les histogrammes sont représentés figure 3 (pour que les

graphiques soient comparables, la fréquence du degré le plus fréquent dans chaque groupe a été prise, conventionnellement, égale à 100).

Il est certain que les données disponibles sont particulièrement insuffisantes pour ce type d'étude. On peut tout de même observer que dans les Compositae, Rutaceae et Leguminosae, et le groupe des « Dicotylédones évoluées » la distribution tend vers une courbe en cloche ; par contre, un aspect dissymétrique apparaît dans les Pinaceae, les « plantes primitives » et les Monocotylédones. Les Labiatae sont remarquables par l'absence de di-, hexa-, hepta- et octa-substitution, et par la rareté de la penta-substitution (fig. 3).



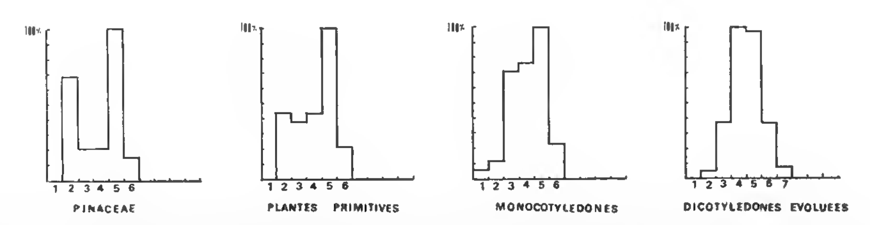


FIG. 3. — Histogrammes indiquant les distributions des degrés de l'O-substitution. En abscisse : degré de substitution ; en ordonnée : fréquence exprimée en % de la fréquence maximum.

D'une façon générale, le rapport des fréquences de la penta O-substitution à celle de la tetra O-substitution varie beaucoup dans les familles, ce qui justifie cette approche.

Nous venons de passer en revue quelques procédés de calcul numérique en chimiotaxonomie. Les diagrammes moléculaires jouent un rôle central dans cet exposé ; leur représentation par des points et l'emploi des distances euclidiennes font appel à des techniques courantes en taxonomie numérique.

D'une façon très générale, les α_i peuvent représenter une propriété moléculaire quelconque, la propriété macroscopique, servant à définir les ensembles classés, n'étant plus « appartenir à telle famille botanique » mais « posséder telle propriété macroscopique » : physique, pharmacologique...

Et effectivement, un formalisme tout à fait analogue a été proposé tout récemment (1974) par VARMUZA (7), à propos de l'estimation de la similitude des spectres de masse.

L'introduction des diagrammes se présentait naturellement à partir du moment où nous refusions de considérer la molécule, prise globalement, comme caractère taxonomique élémentaire. Dans leurs estimations de la similitude, SOKAL et SNEATH (p. 75, ouvrage

cité) ont convenu d'exclure les caractères invariants : « l'emploi de caractères invariants augmenterait simplement la grandeur de tous les coefficients de similitude d'une manière uniforme et ainsi diminuerait les différences entre ces coefficients ; ces différences, cependant, sont les faits mêmes que nous avons à mettre en évidence et à étudier ». Or, dans l'ensemble des flavones, le squelette flavonique est un tel invariant, et c'est pourquoi nous avons été conduits à rechercher les caractères chimiotaxonomiques non dans le squelette, mais dans la substitution de ce squelette.

Cela dit, nous ne perdons pas de vue que si la méthode que nous proposons en chimiotaxonomie est générale dans son principe, elle n'en est pas moins limitée pratiquement dans ces applications. Le choix du squelette flavonique et de l'O-substitution semble apporter une sérieuse restriction : nous n'étudions au fond qu'un seul caractère (ou type de caractère). On pourra également nous reprocher de réintroduire par ce biais la « hiérarchie des caractères », que nous n'avons d'ailleurs pas fait serment de renier. Nous avons montré cependant que d'autres squelettes — moins répandus, sans doute, dans le règne végétal, que le squelette flavone — et d'autres types de substitution peuvent être envisagés.

En réalité, la limitation actuellement la plus sérieuse de la méthode provient de l'insuffisance quantitative des travaux effectués jusqu'à ce jour en chimie végétale (ce qui peut paraître paradoxal, car l'accumulation de résultats dans ce domaine peut sembler considérable, en valeur absolue). Deux facteurs interviennent ici. En premier lieu, un auteur se contente bien souvent d'isoler d'une plante déterminée les constituants les plus faciles à purifier, les plus abondants, et qui font partie de sa spécialité. En deuxième lieu, le nombre d'espèces végétales est tel que la proportion de celles qui sont étudiées est très faible. C'est d'ailleurs pourquoi nous avons dû, en ce qui concerne les diagrammes, nous limiter aux familles végétales qui faisaient l'objet, en ce qui concerne les flavones, des travaux les plus nombreux.

En définitive, nous avons voulu davantage proposer et illustrer une méthode que d'apporter des conclusions qui seraient très prématurées dans l'état actuel des connaissances.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(**1**) Sokal, R. R., et P. H. E. Sneath, 1968. — « Principes de taxonomie numérique ». Édition provisoire du laboratoire central C.F.P. Bordeaux.

(**2**) Jossang, P., J. Carbonnier et D. Molho, 1972. — *Travaux du laboratoire de « la Jaysinia »*, **4** : 143-167.

(**3**) Mestre, J.-C., 1964. — Thèse, Paris : 126.

(**4**) Bate-Smith, E. C., 1962. — *J. Linn. Soc. (Bot.)*, **58** (371) : 95.
— 1968. — *Ibid.*, **60** (383) : 325.

(**5**) Engler, A., 1964. — « Syllabus der Pflanzenfamilien », 12e édition, II : 22. Gebrueder Borntraeger, Berlin.

(**6**) Hale, M. E. Jr., 1966. — *Israel J. Bot.*, **15** : 150-157.

(**7**) Varmuza, K., 1974. — *Monatsh. Chem.* : 1-10.

Manuscrit déposé le 18 juin 1974.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., no 274, nov.-déc. 1974,
Sciences physico-chimiques 3 : 21-30.

Achevé d'imprimer le 30 avril 1975.

IMPRIMERIE NATIONALE

4 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., **42** (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.


MUSEUM
NATIONAL
D'HIST. NAT.